

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58122903 A**

(43) Date of publication of application: **21.07.83**

(51) Int. Cl.

C08F 8/12

(21) Application number: **57004228**

(22) Date of filing: **14.01.82**

(71) Applicant: **NIPPON SYNTHETIC CHEM IND
CO LTD:THE**

(72) Inventor: **ISHIBASHI TADASHI
SANUKI SHINJI
ASANO KUNIYOSHI**

**(54) PRODUCTION OF ETHYLENE/VINYL ACETATE
COPOLYMER SAPONIFICATE**

(57) Abstract

PURPOSE: To avoid blockage of a multi-stage tower and thereby produce a saponificate in good efficiency, by employing a specified mixed solvent in carrying out the continuous saponification of an ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA) by use of a multi-stage tower.

CONSTITUTION: Use is made of a solvent prepared by mixing a polyalcohol (e.g., ethylene glycol) with a lower aliphatic alcohol (e.g., methanol) in a weight

ratio of 1/99W65/35. Namely, a solution of EVA (ethylene content 15W60mol%) is the above mixed solvent and an alkali catalyst (e.g., sodium hydroxide) are introduced from the overhead into a multi-stage tower (including a packed tower as well as a plate column) and, on the other hand, vapor of a lower aliphatic alcohol is blown into the tower from the bottom to thereby saponify the EVA. The acetate ester formed, together with the low aliphatic alcohol, is distilled off from the overhead, and the solution of EVA saponificate is withdrawn from the bottom.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-122903

⑪ Int. Cl.³
C 08 F 8/12

識別記号

庁内整理番号
6946-4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)7月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法

⑮ 特 願 昭57-4228

⑯ 出 願 昭57(1982)1月14日

⑰ 発 明 者 石橋忠
倉敷市笹沖38の1

⑱ 発 明 者 佐貫真治
倉敷市西富井629の1

⑲ 発 明 者 浅野邦芳
倉敷市笹沖38の1

⑳ 出 願 人 日本合成化学工業株式会社
大阪市北区野崎町9番6号

明 細 書

1 発明の名称

エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法

2 特許請求の範囲

1. 多段塔の塔上部にエチレン含量15~60モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体溶液とアルカリ触媒を供給し、塔下部又は塔底より低級脂肪族アルコールの蒸気を吹込み、塔頂よりケン化反応により生成した酢酸エステルを低級脂肪族アルコールと共に留出させ、塔内に均一液相を形成させてエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化反応を進め、塔底よりエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の溶液を取出す方法において、塔上部より供給するエチレン-酢酸ビニル共重合体の溶剤として多価アルコール/低級脂肪族アルコールの重量比が1/99~65/35の混合溶剤を用いる

ることを特徴とするエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造法。

2. エチレン-酢酸ビニル共重合体としてエチレン含量が15~33モル%である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は多段塔を用いてエチレン-酢酸ビニル共重合体を連続的にケン化する方法に関するものである。

多段塔を用い、塔上部からエチレン-酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液とアルカリ触媒を供給し、一方塔下部又は塔底からはメタノール蒸気を吹込み、塔内に均一液相を形成させてエチレン-酢酸ビニル共重合体をケン化する方法は、特公昭43-14958号公報、特公昭45-40547号公報、特公昭47-38558号公報により公知である。しかしながらこれらの方法においてはエチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化度を99モル%以上に上げようとす

ると、ケン化物が析出して塔中段の目皿が閉塞する傾向があり、特にエチレン-酢酸ビニル共重合体としてエチレン含量が比較的小さいもの、たとえばエチレン含量が33モル%未満のものをを用いた場合はケン化度が高くなる前に塔の閉塞が起る傾向がある。このようなトラブルは塔内の温度を高くし(たとえば96~135℃)、かつ塔内の圧力を高くすれば(たとえば3~9.5気圧)解消できるが、運転開始及び停止時の操作が難しくなる上、高温とすることは取得ポリマーの品質に悪影響を与え、又高圧とすることは安全上、装置コスト上好ましくない。

本発明は、多段塔に供給するエチレン-酢酸ビニル共重合体溶液の溶剤として特定の混合溶剤、即ち多価アルコール/低級脂肪族アルコールの重量比が1/99~65/35の混合溶剤を用いることにより、上記のような問題点を完全に解決したものである。

すなわち本発明においては

(1) 対象とするエチレン-酢酸ビニル共重合体

(3)

ものはそのケン化物の酸素遮断性が劣ったりするので、本発明の対象とするところではない。上記の組成の中でもエチレン含量15~33モル%、なかんづく15~23モル%のものは従来多段塔によるケン化が常圧では不可能とされていたが、本発明においてはエチレン含量15~33モル%のものでも常圧下でケン化度99モル%以上という高ケン化度にまでケン化することができるのである。

上記エチレン-酢酸ビニル共重合体は多価アルコール/低級脂肪族アルコールの混合溶剤溶液の形態で多段塔の上部に供給される。

多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、グリセリン、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコールなどがあげられる。これらの中ではエチレングリコールが最適である。

(5)

はエチレン含量が15~60モル%の広い範囲にわたるが、特に従来ケン化反応中に析出しやすく実施困難とされていたエチレン含量が15~33モル%、なかんづく15~23モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体に対して円滑なケン化反応が実施できる。

(2) ケン化度99モル%以上の高ケン化物が容易にえられる。

(3) 反応条件として、塔内温度は75℃以下の比較的低温が、圧力は実質上常圧という緩和な条件が採用できる。

(4) 上記の如き反応条件でもケン化反応の全工程にわたって均一溶液状態を保つことができるので、反応操作が容易である。

(5) その結果、熱履歴の少ない高品質のケン化物が得られる。

という顕著な効果を奏しうる。

本発明においては、原料ポリマーとしてエチレン含量15~60モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体を用いる。エチレン含量がこの範囲外の

(4)

低級脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどがあげられるが、工業的見地からはメタノールが特に好ましい。

多価アルコールと低級脂肪族アルコールの比率は重量で1/99~65/35、好ましくは2/98~50/50の範囲から選ばれ、多価アルコールの比率が余りに小さいとケン化反応中ケン化物粒子が析出して塔の閉塞を起すおそれがあり、一方多価アルコールの比率が余りに大きいとケン化速度が遅くなり、工業上不利になる。エチレン-酢酸ビニル共重合体のエチレン含量との関係では、エチレン含量の小さいものほど上記範囲内で多価アルコールの比率を大きくした方が望ましく例えばエチレン含量24~33モル%の共重合体に対しては22/78~65/35の範囲が望ましい。

エチレン-酢酸ビニル共重合体の上記混合溶剤溶液と共にアルカリ触媒も塔上部から供給される。両者は塔に供給する前に予め混合しておくことが望ましい。

(6)

アルカリ触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ、アルカリ金属のアルコラートなどが用いられる。

なお多段塔とは多孔板塔、泡鐘塔などの通常の棚段塔のほか、充填塔も含む。

次に塔下部又は塔底からは低級脂肪族アルコールの蒸気を吹込む。低級脂肪族アルコールとしては前述のものが用いられ、特にメタノールが重要である。

塔内では均一液相が形成され、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化反応が進行する。そしてケン化により生じた酢酸エステルは低級脂肪族アルコールと共に上昇し、通常は塔頂より連続的に留出除去され、一方ケン化物は多価アルコール/低級脂肪族アルコールの混合溶剤の溶液の形で塔底より連続的に取出される。

ケン化度は任意に定めうるが、99モル%を超えて100モル%近くになるまで高めても塔内にケン化物が析出しないところが本発明の特長である。

(7)

実施例 1

エチレン含量 26.7モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体の50%メタノール溶液 150 Kg、エチレングリコール 42.3 Kg 及び水酸化ナトリウムの7%メタノール溶液 13.4 Kgを混合機で混合した後、段数 36 段の棚段塔の上部に 205.7 Kg/hr の速度で仕込み、一方塔底から 150 Kg/hr の割合でメタノール蒸気を沸点下で仕込んだ。塔内温度は塔底 68℃、塔頂 58℃で、塔圧は 1050 mm H₂O であった。仕込開始後 35 分後から塔底より 192 Kg/hr の速度で反応液が取出され、又塔頂からは酢酸メチル/メタノールの重量比が 24/76 の留出液が 163.4 Kg/hr の速度で留出した。

塔底から得られた反応液は完全透明な均一溶液で、組成はエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 22.0%、酢酸メチル 0.9%、エチレングリコール 22.0%、メタノール 55.1%であり、又エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の酢酸ビニル単位のケン化度は 99.4モル%であった。

この反応液をその重量の 5 倍量の酢酸メチル/

得られたケン化物溶液からケン化物を析出するには、この溶液にケン化物の非溶剤を加えればよく、かかる非溶剤としてはたとえば前記塔頂から留出させた酢酸エステル/低級脂肪族アルコールよりなる留出液を用いるのが工業上有利である。もちろん他の非溶剤、たとえば酢酸エステル、ケトン類などを用いてもよい。

析出したケン化物には若干の多価アルコールが残存するが、この残存多価アルコールはケン化物を水や溶剤で洗浄すれば容易に除去することができる。もっとも該ケン化物を溶融成形に供する場合は、多少の多価アルコールを含む方が成形性が良くなるので、このような場合は多価アルコールを適量ケン化物中に残存させればよい。

ケン化反応時の塔内の温度、圧力条件は、75℃未満という低温、常圧で充分であり、これより温度、圧力を高めるには及ばない。

次に実施例をあげて本発明の方法をさらに説明する。以下「%」とあるのは特にことわりのない限り重量%である。

(8)

メタノールの重量比が 5/5 の混合溶剤中に連続的に供給してケン化物粒子を析出させた後、粉碎し、遠心分離機により揮発分 55%まで固液分離し、ついで温度 80℃で 2 時間乾燥したところ、エチレングリコールを 4.5%含有する半透明チップ状のケン化物が得られた。

このケン化物は特別な後処理を施すことなくそのまま射出成形機、押出成形機など通常用いられる成形機に供給することにより、シリンダー温度 210℃で着色の全くない成形物を得ることができた。

なお上記固液分離後の湿潤粒子を 25℃の水中に投入して浴比 20 で 1 回洗浄後乾燥したところ、エチレングリコールを全く有しないケン化物粒子が得られた。

対照例

実施例 1 記載の条件からエチレングリコールだけを除いて他は同一条件でケン化反応を行ったところ、仕込開始 15 分後から塔圧が急激に上昇し、仕込続行が不能となった。仕込中止後塔を解体し

(9)

(10)

て調べたところ、塔中段の目皿が析出粒子により閉塞していることがわかった。この析出粒子のケン化度は98.1モル％であった。

実施例 2

エチレングリコールに代えてグリセリンを用いたほかは実施例1と同様にしてケン化を行った。ケン化は円滑に進み、塔底からエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物22%、酢酸メチル0.4%グリセリン22%、メタノール55.6%の組成の反応液が取出された。エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の酢酸ビニル単位のケン化度は99.3モル％であった。

実施例 3

エチレン含量32.4モル％のエチレン-酢酸ビニル共重合体の50%メタノール溶液150Kg、エチレングリコール26Kg及び水酸化ナトリウムの7%メタノール溶液17.2Kgを混合後、棚段塔の上部に193.2Kg/hrの速度で仕込み、一方塔底から180Kg/hrの割合でメタノール蒸気を加熱沸点下で仕込んだ。定常状態において、塔内温度は

塔底66℃、塔頂58℃で、塔圧は840mm H₂Oであり、塔底より217Kg/hrの速度で反応液が取出され、又塔頂からは酢酸メチル/メタノールの重量比が27/73の留出液が156.2Kg/hrの速度で留出した。

塔底から得られた反応液は完全透明な均一溶液で、組成はエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物20%、酢酸メチル0.08%、エチレングリコール12.0%、メタノール68.0%であり、又エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の酢酸ビニル単位のケン化度は99.7モル％であった。

この反応液をその重量の3倍量の酢酸メチル中に連続的に供給してケン化物粒子を析出させ、脱液後水で洗浄したところ、エチレングリコールを含まない白色粉末状のケン化物が得られた。

特許出願人 日本合成化学工業株式会社